Analytische Trennungsgänge ohne Schwefelwasserstoff

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
DOKTORWÜRDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT ZU MARBURG

VORGELEGT VON
EDITH WIEBE
AUS RUSS.

MARBURG 1934
DRUCK: JOH. HAMEL

Als Dissertation angenommen am 31. Mai 1934.
Berichterstatter: Professor Dr. Wilhelm Strecker.
Tag der mündlichen Prüfung: 9. Mai 1934.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554414_0026

Der Begründer der exakten analytischen Chemie, Torbern Bergman, hat als erster versucht, einen systematischen Trennungsgang für die qualitative Analyse auf nassem Wege zu geben. Von ihm stammt der Schwefelwasserstofftrennungsgang, der von Fresenius verbessert, bis auf den heutigen Tag fast ausschließlich in Anwendung ist.

Dieser Trennungsgang hat zweifellos große Vorteile, er ist einfach und gestattet ein schnelles Arbeiten. Er beruht darauf, daß die einzelnen Elemente sich gegen Schwefelwasserstoff in saurer und alkalischer Lösung verschieden verhalten, wodurch die Möglichkeit zu einer Gruppeneinteilung gegeben wird.

Diesen Vorzügen stehen aber unleugbar große Nachteile — sowohl in analytischer als auch in hygienischer Hinsicht[1]) — gegenüber.

Knoevenagel und Ebler[2]) betrachten als Hauptübelstand des Schwefelwasserstofftrennungsganges die Herstellung des Schwefelammonauszuges. Das Digerieren des Sulfidniederschlages mit heißem Ammoniumsulfid ist sehr lästig, und man hat keinen sicheren Anhaltspunkt für die Vollständigkeit der Auflösung der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn.

Ferner ist Kupfersulfid in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich, infolgedessen extrahiert man bei Gegenwart von Kupfer besser mit Natriumsulfid, sind jedoch Quecksilber(2)salze anwesend, so muß man, auch bei Gegenwart von Kupfer, Ammonsulfid anwenden, da Quecksilbersulfid bei Gegenwart von Alkalien in Natriumsulfid löslich ist[3]).

Ferner ist die Trennung des Zinnsulfids von Quecksilbersulfid mit Schwefelammon nicht vollständig. Die beiden Sulfide bilden nämlich eine Additionsverbindung, die in Wasser löslich, in Ammonsulfid aber nur teilweise löslich ist. Folglich geht ein Teil des Quecksilbers mit Arsen, Antimon und Zinn in Lösung, während ein Teil des Zinnsulfids in der Kupfergruppe zurück bleibt, und außerdem wird Zinn bei Gegenwart von Phosphat oder Oxalat durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt[4]).

Ein weiterer Nachteil des Bergmanschen Trennungsganges ist der, daß Blei an drei verschiedenen Stellen gefunden wird, ein

1) Donath, Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen chemischen Analyse. Almkvist, Z. f. anorg. Chem. 103, 221.
2) Knoevenagel und Ebler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1902, 3056.
3) Volhard, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1889, 255.
4) Vortmann und Metzl, Z. f. analyt. Chem. 44, 532.

Teil in der Salzsäuregruppe als Bleichlorid, ein anderer Teil als lich im Filtrat von Quecksilbersulfid nach dem Abrauchen der Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen. Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich bei der Abscheidung des Bleies durch Abrauchen der Schwefelsäure.

Dampft man dabei nach der Vorschrift soweit ein, daß weiße Nebel von Schwefelsäure auftreten, so enthält das Bleisulfat stets etwas Kupfersulfat. Raucht man dagegen nicht genügend ab, so bleibt ein Teil des Bleis in Lösung und wird dann als Hydroxyd bei der Fällung des Wismuts mit Ammoniak gefunden[5]). Bei der Fällung der Schwefelammongruppe stört die Gegenwart von Blausäure, die die Fällung von Nickel, Kobalt und Eisen durch Schwefelammon hindert[6]). Die Anwesenheit von Ammoniumchlorid, das nötig ist, um Magnesium in Lösung zu halten[6]), bewirkt die unvollständige Fällung des Mangans durch Schwefelammon, da sich folgendes Gleichgewicht einstellt:

$$MnS + 2\ NH_4Cl \rightleftarrows MnCl_2 + (NH_4)_2\ S$$

das sich beim Erwärmen nach rechts verschiebt[7]). Der mit Schwefelammon gefällte Niederschlag von Eisen, Aluminium und Chrom reißt leicht Magnesium und Calcium mit, auch wenn Phosphorsäure nicht anwesend ist[8]). Schließlich ist nach Ebler[9]) die Fällung der Sulfide nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen (Säuregehalt, Konzentration, Temperatur) vollständig.

Da diese Bedingungen für die einzelnen Sulfide verschieden sind, so läßt sich wohl ein Sulfid quantitativ fällen, nicht aber ein unbekanntes Gemenge, wie es in der qualitativen Analyse vorliegt.

Daß vom hygienischen Standpunkt aus Bedenken gegen die Verwendung des Schwefelwasserstoffs nicht unberechtigt sind, ergibt sich aus den zahlreichen Angaben über die außerordentliche Giftigkeit und die schädlichen Wirkungen des Schwefelwasserstoffs, die sich in der Literatur finden. So wird der Schwefelwasserstoff von Hager[10]) als Blutgift bezeichnet, der in seiner Giftigkeit nur von Blausäure und Arsenwasserstoff übertroffen wird. Er zersetzt das Blut, indem er Oxyhämoglobin in Sulfohämoglobin und Sulfohämatin überführt.

In Gmelin-Friedheims Handbuch der anorganischen Chemie Bd. I Abt. 1 Seite 421 wird Schwefelwasserstoff als

5) Knoevenagel und Ebler, Berd. Deutsch. Chem. Ges. 1902, 3056.
6) Almkvist, Z. f. anorg. Chem. 103, 221.
7) Chermont und Guiot, Cont. rend. 85,73.
8) Petersen, Z. f. anorg. Chem. 67, 253.
9) Ebler, ebd. 48,61.
10) Hager, Pharm. Zentralh. 1885, 368.

Nervengift beschrieben, dessen Wirkung in einer Lähmung des Zentralnervensystems besteht. Unverdünnt eingeatmeter Schwefelwasserstoff bewirkt wie Blausäure augenblicklichen Tod[11]).

Schon 0,1 bis 0,15% Schwefelwasserstoff in der Luft wirken tödlich[12]). Öfteres Einatmen kleinerer Mengen verursachten oft schwere Störungen, zunächst Kopfschmerzen, Appetitlosigkeit, Müdigkeit, Nervosität. So schreibt Wöhler von „einer spezifischen Krankheit der Chemiker, der Hysteria chemicorum".

In eindringlicher Weise hat Hager[13]) auf die nachhaltigen Folgen von Schwefelwasserstoffvergiftungen hingewiesen. „Wohl 33,3% der an chronischen Krankheiten der Brustorgane leidenden Chemiker und Apotheker müssen dem unbedachtsam eingeatmeten Schwefelwasserstoff ihr Leiden anrechnen."

Daher hat es nicht an Versuchen zur Abänderung des Bergmannschen Trennungsganges gefehlt, und es sind auch Methoden ausgearbeitet worden, den Schwefelwasserstoff zu ersetzen, teils durch sulfidfällende Agenzien, wobei die alte Gruppeneinteilung im großen und ganzen beibehalten wird; teils durch schwefelfreie Stoffe, sodaß also nicht mehr die Löslichkeit der Sulfide die Grundlage der Gruppeneinteilung bildet.

Der erste Trennungsgang ohne Schwefelwasserstoff stammt von Zettnow[14]).

Nach seinem Verfahren werden zuerst durch Salzsäure die Chloride von Silber, Quecksilber(I) und Blei gefällt. Dann werden durch Schwefelsäure die Sulfate des restlichen Bleis und der Erdalkalien abgeschieden. Zum schwefelsaurem Filtrat fügt man alsdann Zink, wodurch As, Sb, Sn, Hg, Cu, Cd, Bi metallisch abgeschieden werden. Alsdann wird mit Salpetersäure oxydiert, wobei Sn und Sb ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung werden Hg, Cu, Cd, Bi mit Natronlauge gefällt und aus dem Niederschlag durch Ammoniak Cu und Cd herausgelöst.

Im Filtrat der Metallfällung sollen durch Bariumcarbonat Cr und Al und darauf durch Ammoncarbonat Mn und Ca gefällt werden Nachdem Mg durch Phosphat niedergeschlagen ist, wird auf Ni und Co wie üblich geprüft.

Zum Nachweis des Zinks wird die Lösung der Analysensubstanz mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und im Filtrat wird das Zink neben den anderen gleichfalls in Lösung gebliebenen Elementen mit Kaliumferrocyanid nachgewiesen.

Diese Methode hat sehr große Mängel. Die Trennung der

11) Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie, Seite 281.
12) Braune, Chem. Ztg. 1908, 583.
13) Hager, Pharm. Zentralh. 1885, 368.
14) Zettnow, Pog.Ann. 130, 324.

Kationen ist sehr unvollständig. Wirklich einwandfrei lassen sich nur wenige Metalle nachweisen, und für einen nicht sehr geübten Analytiker ist dieser Trennnungsgang gänzlich unbrauchbar.

Im Jahre 1883 hat Orlowsky[15]) den Versuch gemacht, den Schwefelwasserstoff durch Thiosulfat zu ersetzen. Er fällt in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Natrium- oder Ammoniumthiosulfat die Sulfate von Blei, Barium, Strontium und evtl. Calcium, eine Angabe, die zweifellos nicht völlig richtig ist, da Blei als Thiosulfat fällt, das sich im Überschuß des Fällungsmittels löst, und beim Kochen in Bleisulfid übergeht, während Barium nur aus konzentrierter Lösung und Strontium überhaupt nicht abgeschieden wird.

Die zweite Gruppe enthält die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Silber, Platin, Gold, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Cadmium, die durch Thiosulfat in salzsaurer Lösung nach kurzem Erwärmen gefällt werden.

Aus dem Filtrat dieser Gruppe werden durch Schwefelammon die Elemente der Schwefelammongruppe niedergeschlagen. Die letzte Gruppe umfaßt schließlich Calcium, Magnesium und die Alkalimetalle.

Die Trennung der Metalle der einzelnen Gruppen erfolgt nach der üblichen Methode. Besonders vorsichtig muß man, wie der Verfasser angibt, mit der Säurekonzentration des Filtrats der ersten Gruppe sein. Ist diese zu hoch, so werden Cadmium, Zinn und Antimon nicht gefällt. Cadmium kommt dann in die Schwefelammongruppe, Zinn und Antimon in die letzte. Ist sie zu niedrig, so werden leicht die Metalle der Schwefelammongruppe mit niedergeschlagen.

Ein großer Überstand dieser Methode ist die starke Schwefelabscheidung. Über diese Arbeit hat sich Vortmann[16]) sehr abfällig geäußert. Er findet es unbegreiflich, wie Orlowsky mit diesem Gang hat Analysen ausführen können, da bei den Fällungsbedingungen für die erste Gruppe neben den Sulfaten der dazugehörigen Elemente noch die Sulfide einiger anderer Metalle mit niedergeschlagen werden.

Ein weiterer Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff ist im Jahre 1885 von Eyster angegeben[17]).

Nach seiner Methode werden zunächst durch Salzsäure die Chloride von Ag, Pt und Hg(I), dann durch Schwefelsäure die Sulfate des restlichen Bleis und der Erdalkalien niedergeschlagen.

In dem hierbei verbleibenden Filtrat fällt Ammoniak und Schwefelammon die Sulfide bzw. Hydroxyde von Hg, Cu, Cd, Ni,

15) Orlowsky, Z. f. analyt. Chem. 22,357.
16) Vortmann. Monatshefte f. Chemie 1886, 418.
17) Eyster, Am. Chem. Journ. 7, 21.

Co, Fe, Al, Cr, Zn und Mn, während As, Sb, Sn, Au und Pt in Lösung bleiben.

Durch Behandeln des Sulfidniederschlags mit Salzsäure lassen sich Hg, Cu, Bi, Cd, Ni und Co von Fe, Al, Cr, Zn und Mn scheiden. Die weitere Trennung erfolgt nach bekannten Methoden.

1886 veröffentlicht Vortmann[18]) einen Trennungsgang, in dem der gasförmige Schwefelwasserstoff, wie bei Orlowsky, durch Natriumthiosulfat ersetzt wird. Schwefelammon wird auch hier wiederum beibehalten.

Es ergeben sich folgende Gruppen:

1. durch Salzsäure fällbare Metalle: Ag, Hg(I), Pb.
2. durch Schwefelsäure fällbare Metalle: Ba, Sr, Ca und der Rest von Pb.
3. durch Natriumthiosulfat fällbar: Cu, Hg(II) Bi, As, Sb, Sn.
4. durch Schwefelammon fällbar: Al, Fe, Cr, U. Co, Ni, Mn, Zn, Cd.
5. durch Ammoniumoxalat fällbar: Ca.
6. durch Ammonphosphat fällbar: Mg.
7. durch die genannten Reagentien nicht fällbar: K, Na, NH_4.

Die Einteilung ist also fast die gleiche wie beim alten Trennungsgang, nur daß hier Blei zu den Erdalkalien kommt und Cadmium in die Schwefelammongruppe. Die Trennung der einzelnen Gruppen unter sich geschieht nach den gebräuchlichen Methoden. Nur bei der Bearbeitung der Schwefelammongruppe ergibt sich durch die Anwesenheit des Cadmiuns eine kleine Abänderung.

Der Niederschlag der Sulfide bzw. Hydroxyde wird mit einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser behandelt, wobei die Sulfide von Cadmium, Nickel und Kobalt ungelöst zurückbleiben. Verdünnte Schwefelsäure trennt dann Nickel- und Kobaltsulfid von Cadmium, das durch Schwefelwasserstoffwasser als Sulfid identifiziert wird.

Die Analyse liefert nur dann gute Resultate, wenn man besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Säurekonzentration beobachtet. Aus zu saurer Lösung werden durch Thiosulfat die Sulfide nur schwer gefällt, während bei einem Mangel an Säure die Metalle der Schwefelgruppe leicht mitgefällt werden.

Palmer[19]) wendet anstelle von Schwefelwasserstoff Ammoniumthiocarbonat an, wodurch in ammoniakalischer Lösung Hg, Bi, Pb, Cd, Zn, Mn, Fe und Al gefällt werden, während Au, Pt, Sn, Sb, As, Cu, Ni, Co und Cr in Lösung bleiben sollen.

Schiff und Tarugi[20]) haben im Jahre 1894 den Vorschlag gemacht, den Schwefelwasserstoff durch das Ammoniumsalz der Thioesssigsäure zu ersetzen. Dieses Salz wird nämlich durch

18) Vortmann, Monatsh. f. Chem. 1886, 418.
19) Palmer, Chem. Ztg. 11,313—14.
20) Schiff und Tarugi, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27,3437.

heiße Salzsäure unter Bildung eines „sehr aktiven nascierenden Schwefelwasserstoffs" zersetzt.

Fügt man zu der salzsauren Lösung der Metalle unter Erwärmen Ammoniumthioacetat, so werden die Elemente der Schwefelwassergruppe, sogar als Arseniat vorhandenes Arsen augenblicklich quantitativ als Sulfide gefällt.

Die weitere Trennung geschieht dann nach der Bergmanschen Methode.

Diese Methode ist im Universitätslaboratorium zu Pisa längere Zeit in Gebrauch gewesen und hat sich auch bei Anfängern tadellos bewährt. Daß sie weitere Verwendung nicht gefunden hat, liegt wohl zum großen Teil an der Schwerzugänglichkeit der Thioessigsäure.

1898 veröffentlicht Vogtherr[21]) einen Trennungsgang, bei dem als sulfidfällendes Reagens Ammoniumdithiocarbonat verwendet wird.

Aus der salzsauren Lösung der Substanz werden — nach Abtrennung der Salzsäuregruppe — durch dieses Reagens As, Cu, Sb, Sn, Bi, Pb, Hg, Cd und teilweise Co gefällt.

Bei Behandeln des Niederschlags mit heißer Dithiocarbonatlösung gehen die Sulfide von As, Sb, Sn und Cu in Lösung, aus der sie durch Ansäuern wieder ausgefällt werden. Aus dem Niederschlag dieser Sulfide werden durch Ammoncarbonat As, durch kaltes Ammondithiocarbonat Cu und durch heißes Ammondithiocarbonat Sb und Sn gelöst. Die in Ammondithiocarbonat unlöslichen Sulfide von Hg, Pb, Bi, Cd und Co lösen sich mit Ausnahme von HgS in Salpetersäure.

Mit Ammoniak werden aus dieser Lösung Bi und Pb gefällt, aus dem Filtrat Cd und Co durch Ammoniumdithiocarbonat als Sulfide, während Co durch Kaliumcyanid in Lösung gehalten wird.

Die vom Gesamtniederschlag der Sulfide abfiltrierte Lösung wird mit Ammoniak erhitzt, wodurch Fe, Cr und Al gefällt werden.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat fällt Ammoniumdithiocarbonat die Sulfide von Ni, Co, Mn und Zn, die in üblicher Weise getrennt werden.

Alsdann werden durch Ammoncarbonat die Erdalkalien niedergeschlagen und durch Phosphat Mg. In Lösung bleiben Li, Na und K.

Das Reagens wird nach den Angaben von Vogtherr durch Schütteln von fünf Teilen Schwefelkohlenstoff und 6 bis 7 Teilen 30%igem Ammoniak und nachherigem Neutralisieren hergestellt.

Klein hält Vogtherrs Reagens überhaupt nicht für Ammoniumdithiocarbonat, sondern für ein Gemenge von dithio-

21) Vogther Ber. d. Pharm. Ges. 1898, 228.
22) Ebler, Z. f. anorg. Chem. 48, 62.

carbaminsaurem Ammonium, sulfokohlensaurem Ammonium, Rhodan- und Schwefelammonium.

Rawitsch[23]) (1899) fällt die Analysensubstanz direkt mit gelbem Schwefelammon und behandelt Niederschlag und Lösung mit verdünnter Salzsäure.

Er erhält dadurch folgende Gruppen:

1. den in Salzsäure unlöslichen Teil der Sulfide, der Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, Ni und Co enthält;
2. den in Salzsäure löslichen Teil der Ammonsulfidfällung, der Al, Cr, Fe, Zn und Mn umfaßt;
3. das Filtrat der Schwefelammonfällung, aus dem durch Salzsäure As, Sb, Sn, Au und Pt ausfallen.

In Lösung bleiben die Alkalien und Erdalkalien.

Rawitsch übernimmt damit gerade den Hauptübelstand des alten Trennungsverfahrens, die Extraktion der Sulfide des Arsens, Antimons, Zinns, Golds und Platins mit gelbem Schwefelammon. Auch ist die Trennung der Sulfide der übrigen Metalle durch Salzsäure unvollkommen[24]). Einen analytischen Fortschritt gegenüber dem alten Trennungsgang bedeutet diese Methode also nicht.

Nachdem Jannasch die Salze des Hydroxylamins und Hydrazins in die quantitative Analyse eingeführt hatte, verwenden Ebler und Knoevenagel sie auch in der qualitativen Analyse.

1902 veröffentlicht Ebler[25]) einen allgemeinen Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.

„Die Grundlage für die Trennung der Hauptgruppen bildet die äußerst verschiedene Tendenz der Metalle, mit Ammoniak beständige komplexe Kationen zu bilden."

Vor der Hauptgruppentrennung werden zunächst Antimon und Zinn durch Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden. Silber wird mit Salzsäure gefällt und das gesamte Arsen im Salzsäurestrom als Trichlorid, oder nach Zugabe von Methylalkohol als Arsenigsäure-Methylester abdestilliert. Die durch Arsensäure bedingten Störungen lassen sich auch durch Reduktion der Arsensäure mittels Jodwasserstoffsäure zu arseniger Säure beseitigen, die Destillationsmethode ist aber nach Ebler unbedingt vorzuziehen, da sie zuverlässiger ist.

Nun werden durch überschüssiges Ammoniak bei Gegenwart von Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen als erste Hauptgruppe Eisen, Blei, Wismut, Aluminium, Chrom und Quecksilber gefällt. Nach Auflösen des Niederschlags wird erneut Ammoniak hinzugegeben, diesmal ohne Zusatz von Hydroxylamin-

23) Rawitsch, Chem. Zentralbl. 1899 (I), 376.
24) Ebler, Z. f. anorg. Chem. 48, 62.
25) Ebler, Z. f. anorg. Chem. 48, Seite 61.

oder Hydrazinsalz, wodurch Quecksilber als komplexes Merkuriammoniumnitrat in Lösung bleibt.

Zur Trennung des Wismuts von den vier übrigen Hydroxyden wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, wobei Wismut als Oxychlorid zurückbleibt. Blei wird dann mit Schwefelsäure abgeschieden. Eisen, Aluminium und Chrom werden, wie üblich, mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd getrennt. Aus dem Filtrat der Ammoniakfällung, das Kupfer, Mangan, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium, Kalium,. Natrium enthält, wird zunächst Kupfer als Rhodanür abgeschieden.

Die weitere Trennung geschieht dann mit Schwefelammon nach der alten Methode. Eine kleine Abweichung besteht darin, daß Cadmium in die Schwefelammongruppe kommt, und zwar zum Nickel und Kobalt, von denen es durch Ammonsulfit bei Gegenwart von Cyankalium getrennt wird.

Der Trennungsgang enthält also folgende Gruppen:

1. Sn, Sb
2. Ag
3. Fe, Pb, Bi, Al, Cr, Hg,
4. Mn, Zn, Cd, Ni, Co.
5. Mg, Ba, Sr, Ca, K, Na.

Ein großer Nachteil dieser Methode ist das umständliche Abdestillieren des Arsens im Salzsäurestrom.

In analytischer Hinsicht läßt sich einwenden, daß Merkurisalze durch Ammoniak — wenn auch nicht quantitativ — als schmelzbares Präzipitat gefällt werden, während sie nach Ebler als komplexes Merkuriammoniumnitrat in Lösung bleiben sollen.

Nach Almkvist[26]) ist die Fällung des Bleis als Hydroxyd mit Ammoniak nicht vollständig. Auch ist die Trennung des Wismuts als Oxychlorid von Eisen, Aluminium, Chrom und Blei durch Eindampfen zur Trockne und Auslaugen des Rückstands mit Wasser unsicher, da alle diese Metalle leicht schwererlösliche Oxychloride bilden.

Im Jahre 1908 macht Vortmann[27]) den Vorschlag, Schwefelwasserstoff und Schwefelammon durch Natriumsulfid zu ersetzen.

Er versetzt die stark alkalisch gemachte Lösung der Substanz mit einem Überschuß von Natriumsulfid und digeriert die ausgefallenen Sulfide mit kalter schwefelwasserstoffgesättigter Salzsäure.

1. Es gehen in Lösung: U, Cr, Fe, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, Ni und etwas Co.

26) Almkvist, Z. f. anorg. Chem. 103, 222.
27) Vortmann, Allgem. Gang d. qualitativen chem. Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.

2. Es bleiben ungelöst die Sulfide von: Cu, Bi, Ag, Cd, Pb, Co, Ni und etwas Hg.
3. Aus dem Filtrat der Sulfidfällung fallen durch Salmiak: Hg, Ni, Al.
4. In Lösung bleiben: As, Sb, Sn.

Die weitere Trennung geschieht nach bekanntem Verfahren. Ein Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, daß Nickel, Kobalt und Quecksilber an verschiedenen Stellen gefunden werden.

Um Schwefelwasserstoff und Schwefelammon ganz zu vermeiden hat Pamfil[28]) (1910) als Hauptreagenzien Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd benutzt. Wie bei der Eblerschen Methode werden zunächst Sn und Sb durch Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden, dann Ag, Hg und Pb mit Salzsäure gefällt.

Nach dem Abscheiden von Wismutoxychlorid durch Ammonchlorid fällt Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd Mn, Co, Ni, Cu, Hg, Fe, Ti, Cr und Mg (teilweise).

Aus dem Filtrat lassen sich durch Ammoniak Aluminium als Phosphat oder Hydroxyd, die Erdalkalien durch Ammoncarbonat und Zink durch Kaliumferrocyanid niederschlagen. Chrom wird dann durch Wasserstoffsuperoxyd und Aether entfernt, während der Rest des Magnesiums und Arsen in Lösung bleiben und gemeinsam durch Ammoniak gefällt werden. Die weitere Trennung geschieht nach bekannten Methoden.

Dieser Trennungsgang weist einige nicht unerhebliche analytische Fehler auf.

So ist die Fällung des Bleis als Chlorid höchst unvollständig, in verdünnten Lösungen bleibt der Niederschlag ganz aus.

Die Phosphorsäure fällt nicht nur an der angegebenen Stelle und wie die Fällung der Erdalkalien durch Kalilauge verhindert werden soll, bleibt unerwähnt.

Hans Trapp[29]) veröffentlicht 1912 zwei neue Trennungsgänge ohne Schwefelwasserstoff, die man aber nur als eine leichte Modifikation der Rawitsch'schen Methode (siehe Seite 11) betrachten kann.

Wie Rawitsch so fällt auch Trapp die Lösung der Substanz - aus der er allerdings zuvor durch Salzsäure Silber, Blei und Quecksilber (Oxydul) entfernt hat - mit Schwefelammon und behandelt Niederschlag und Filtrat mit Salzsäure. Die vier so erhaltenen Gruppen sind natürlich die gleichen wie bei dem russischen Forscher, nur daß Silber und Quecksilber (Oxydul) schon vorher abgeschieden sind. Die Trennung erfolgt desgleichen nach der bekannten Wese. Neu ist nur die Scheidung von Cadmium, Kupfer, Nickel und Kobalt durch Zinkstaub, wodurch Cadmium und Kupfer niedergeschlagen werden sollen.

28) Pamfil, Mon. Scient. (IV) 24 II,641.
29) Trapp, Z. f. analyt. Chem. 51,475.

Bei dem zweiten Trennungsgang wird der Niederschlag der Sulfide, der Quecksilber, Blei Wismut, Chrom, Aluminium, Zink, Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt enthält, nicht mit Salzsäure wie oben, sondern mit Salpetersäure behandelt, wodurch nur Quecksilbersulfid ungelöst zurückbleibt.

Aus dem Filtrat wird zunächst Blei durch Sulfat und Wismut durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Alsdann werden durch Brom und Natronlauge, Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt gefällt, während Chrom, Aluminium und Zink in Lösung bleiben. Den Niederschlag der Hydroxyde digeriert man mit Schwefelammon und löst mit Salzsäure die Sulfide des Eisens und Mangans heraus, während Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt ungelöst zurückbleiben. Deren Trennung erfolgt dann nach oben erwähnter Weise.

Einen Vorteil gegenüber dem alten Trennungsverfahren bieten diese beiden Methoden nicht. Der Verfasser übernimmt die beiden Hauptnachteile: die Extraktion der Sulfide der Arsengruppe mit Schwefelammon und die Trennung der übrigen Sulfide durch Salzsäure.

Umständlich ist ferner die Überführung des Niederschlags der Hydroxyde in Sulfide, durch Digerieren mit Schwefelammon.

Vor Ausführung der Gruppentrennung werden schließlich die oxydischen Verbindungen der Metalle durch eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd reduziert, was zu einer teilweisen Ausfällung der Erdalkalien als Sulfate führen kann.

Im Jahre 1918 veröffentlicht A l m k v i s t[30]) einen Trennungsgang, bei dem, wie bei Z e t t n o w , E b l e r und P a m f i l , nicht die Löslichkeit der Sulfide die Grundlage der Gruppeneinteilung bildet, sondern die der Hydroxyde und Carbonate.

Als Hauptreagens wendet er Kalilauge, Kaliumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd an, wodurch Silber, Quecksilber, Wismut, Mangan, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Calcium, Strontium, Barium und Magnesium ausgefällt werden (Gruppe 2), während Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Zink, Aluminium und Chrom in Lösung bleiben (Gruppe 1).

Die weitere Trennung ist sehr kompliziert. Gruppe 1 wird in zwei Teile geteilt: aus der einen mit Salzsäure angesäuerten Hälfte destilliert dann angeblich nach Reduktion mit Eisenpulver der größte Teil des Arsens und etwas Antimon in eine Sublimatlösung, mit der sie verschieden gefärbte Fällungen geben, während Blei und der Rest des Arsens und Antimons metallisch niedergeschlagen werden sollen. Der Rückstand wird getrocknet, mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft und mit Wasser aufgenommen, wodurch — abgesehen von der Metantimonsäure — alles in Lösung geht.

30) Almkvist, Z. f. anorg. Chem. 103, 221.

Aus der zweiten Hälfte von Gruppe 1 werden durch Natriumsulfid Blei, Zink und Chrom gefällt und in deren Filtrat Aluminium durch längeres Einleiten von Kohlensäure.

Gruppe 2, also der in Alkali unlösliche Teil, wird mit Salpetersäure abgeraucht, und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Ein unlöslicher Rückstand enthält Kiesel-, Phosphor-, Arsen-, Zinn- und Antimonsäure.

Aus dem löslichen Teil fällt man mit Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Ammonoxalat Wismut, Eisen, Mangan, Calcium, Strontium, Barium, während Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Magnesium in Lösung bleiben. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag mit Natriumcarbonat und Natriumhypochlorit gekocht, wobei die Oxalate der Erdalkalien in Carbonate übergehen und etwas Mangan als Permanganat in Lösung geht. Der Niederschlag, der die Hydroxyde bzw. Carbonate von Wismut, Eisen, Mangan, Calcium, Strontium, Barium enthält, wird mit Essigsäure behandelt und — ohne zu filtrieren — zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen. Calcium, Strontium, Barium gehen als Acetat in Lösung. Wismut, Eisen, Mangan, die durch das Eindampfen mit Acetat in wasserunlösliche Verbindungen übergeführt worden sind, bleiben zurück.

Aus der ammoniakalischen Lösung, die - - wie oben angegeben - - Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Magnesium enthält, werden wieder im Verlaufe mehrerer Stunden durch Hydrazinsulfat Silber und Quecksilber gefällt.

Aus dem Filtrat, das Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Magnesium enthält, läßt sich nach Zerstörung der Ammonsalze Kupfer als Rhodanür abscheiden.

Das hierbei erhaltene Filtrat wird in zwei Teile geteilt, von denen der eine auf Kobalt und Magnesium, der andere auf Nickel und Cadmium geprüft wird.

Die eine Hälfte schüttelt man mit Rhodanid und Amylalkohol, wobei das komplexe Kaliumkobaltrhodanid in den Amylalkohol geht.

In der wässrigen Schicht, die man im Scheidetrichter von der alkoholischen abtrennt, fällt man Magnesium mit Phosphat.

In der zweiten Hälfte des Filtrats von der Kupferabscheidung wird Nickel mit Dimetylglyoxim und dann Cadmium mit Kaliumthiocarbonat niedergeschlagen.

Diese Methode ist viel zu zeitraubend, um jemals praktisch Verwendung finden zu können. Der Niederschlag der Oxalate muß 12 Stunden stehen, die Fällung des metallischen Silbers erfordert wiederum mehrere Stunden. Dann wird im Gang der Analyse mehrmals auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, was auch längere Zeit in Anspruch nimmt. Zeitraubend und umständlich ist

ferner das Abdestillieren des Arsens und Antimons, desgleichen das Ausfällen des Aluminiums durch Einleiten von Kohlensäure.

Macri[31]) (1920) umgeht die Fällung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff dadurch, daß er die neutrale Lösung der Substanz direkt mit Schwefelammon und Ammoncarbonat fällt und Niederschlag und Lösung mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Es handelt sich hierbei also nur um eine leichte und durchaus nicht glückliche Abänderung der Methode von Rawitsch insofern, als die Erdalkalien durch den Zusatz von Ammoncarbonat in den Niederschlag kommen und nach Behandlung desselben mit Salzsäure erneut mit Natriumsulfat niedergeschlagen werden, während sie bei Rawitsch, der nur mit Schwefelammon fällt, quantitativ in Lösung bleiben. In einem weiteren Trennungsgang fällt Macri[32]) wie Zettnow Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Pt, Au, Sn, Sb, As mit Zink aus. Aus dem Filtrat werden durch Erhitzen mit Zinkacetat Al, Fe und Cr niedergeschlagen und durch Wasserstoffsuperoxyd Mn gefällt. Die verbleibende Lösung behandelt man mit Zinkoxyd und Chlor, wobei sich Ni und Co abscheiden.

Der Verfasser gibt selbst an, daß die Gruppeneinteilung nicht streng ist. So können sich Arsen und Antimon als Wasserstoffverbindungen verflüchtigen. Bei Abwesenheit von Aluminium und Eisen kann Chrom in Lösung bleiben.

Schwierigkeiten entstehen ferner bei Gegenwart von Quecksilber, das sich auf das Zink niederschlägt und dieses für die Fällung unbrauchbar macht.

Der erste Trennungsgang, der auf die Anwendung von sulfidfällenden Reagentien völlig verzichtet, stammt von Macchia[33]) (1927).

Als Hauptreagens benutzt dieser eine Mischung von Ammoniak, Ammoncarbonat, Ammonphosphat und Wasserstoffsuperoxyd. Dadurch werden gefällt: Blei, Chrom (teilweise) Aluminium, Antimon, Zinn, Eisen, Mangan, Wismut, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, während Arsen, Silber, Quecksilber, Kupfer, Kobalt, Nickel ,Cadmium, Zink, Chrom (teilweise) und die Alkalien in Lösung bleiben.

Nach dem Lösen des Niederschlags in Königswasser werden Wismut, Eisen, Mangan, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium durch Natronlauge, Natriumperoxyd und Natriumcarbonat gefällt, während Blei, Chrom, Aluminium, Zinn und Antimon in Lösung bleiben. In diesem Filtrat werden nach der Abscheidung des Bleis durch Schwefelsäure Aluminium, Zinn und Antimon durch Soda gefällt und in der Lösung des Niederschlags Wismut, Eisen,

31) Macri, Chem. Zentralbl. 1920 IV, 660.
32) Macri, Chem. Zentralbl. 1923 II, 74.
33) Macchia, Z. f. analyt. Chem. 72, 180.

Mangan von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd getrennt. Aus dem ersten ammoniakalischen Filtrat, das — wie oben angegeben — Arsen, Silber, Quecksilber, Kupfer, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zink und einen Teil des Chroms und die Alkalien enthält, werden nach der Abscheidung des Silbers als Chlorid und der Verflüchtigung des Arsens und Quecksilbers durch Glühen Kupfer, Kobalt, Nickel, Cadmium, von Zink, Chrom und den Alkalien durch Natronlauge und Wasserstoffuperoxyd getrennt.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Kationen ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff stammt von Strohal[34]) (1928).

Die Hauptzüge dieser Methode sind folgende:

Durch Salzsäure werden zunächst Hg(I), Pb und Ag und dann durch Ammoniak Pb, Hg, Bi, Sn, Sb, Al, Fe, Cr abgeschieden. Aus diesem Niederschlag löst verdünnte Schwefelsäure Hg, Sn, Al, Fe, Cr heraus, während Pb, Bi und Sb zurückbleiben sollen. Im Filtrat wird dann durch Ammoniak und Ammoncarbonat Hg von Sn, Al, Fe, Cr und evtl. Bi getrennt. Durch Digerieren des letzten Niederschlags mit Kalilauge gehen Sn und Al in Lösung, während Cr, Fe und der Rest von Bi zurückbleiben.

Aus dem Filtrat der ersten Ammoniakfällung sollen durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Eindampfen Mn und Co gefällt werden, und durch weiteren Ammoniakzusatz der Rest von Hg. Ammoncarbonat scheidet dann die Erdalkalien ab, und primäres Ammonsulfid Cd, Cu, Ni, Co, Zn. In Lösung bleiben schließlich As, Mg und die Alkalien.

Bei der praktischen Durchführung obiger Trennung würden wohl einige Schwierigkeiten auftreten. So wird Quecksilber durch Ammoniak nur unvollständig, in verdünnten Lösungen gewöhnlich gar nicht gefällt, ferner stört Arsensäure durch Bildung der in Ammoniak schwer löslichen Arseniate der Schwermetalle und der Erdalkalien, und vor allem durch die Bildung von Magnesiumammoniumarseniat. Die Abscheidung des Wismuts durch Schwefelsäure als basisches Sulfat ist auch sehr unvollkommen, und eine Fällung des Kobalts durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung tritt nicht ein. Daß die Erdalkalien aus stark ammoniakalischer Lösung durch Ammoncarbonat nicht oder nur unvollkommen abgeschieden werden, hat der Verfasser gleichfalls übersehen. Wie er verhindern will, daß Mangan durch den Luftsauerstoff oxydiert und dadurch in ammoniakalischer Lösung mitgefällt wird, läßt er auch unerwähnt.

Diese Angaben genügen wohl, um die Genauigkeit der Methode zu charakterisieren.

34) Strohal, Chem. Zentralbl. 1928 II, 698.

1931 machte Defrance[35]) erneut den Versuch, den Schwefelwasserstoff durch Thiosulfat zu ersetzen.

Nach Abcheidung der Salzsäuregruppe werden, wie bei Orlowsky und Vortmann, durch Natriumthiosulfat aus der nicht zu sauren Lösung zunächst die Sulfide von As, Sb, Sn, Mo, Pt, Cu, Bi und Hg niedergeschlagen, dann aus dem Filtrat durch Zugabe von überschüssigem Ammoniak FeS und die Hydroxyde von Al, Cr, U, Pb, Sn, Ce und Th.

Aus dem Filtrat von dieser Fällung fällt Ammoncarbonat die Erdalkalien und in deren Filtrat Natronlauge, Mn, Ni, Co, Cd, Mg, während Zink und die Alkalien in Lösung bleiben. Der Natronlaugeniederschlag wird nach dem Lösen in Salzsäure mit Kaliumferrocyanid getrennt, wodurch zunächst Mn, Ni und Co und dann nach Zugabe von Natriumacetat Cd gefällt werden. Dieser Gang hat den Nachteil, daß man mit der Säurekonzentration — wie schon erwähnt (s. Seite 8) — sehr vorsichtig sein muß.

Ferner lassen sich die Ferrocyanid-Niederschläge schlecht filtrieren, da sie immer trüb durchs Filter laufen.

Auch ist die Fällung der Erdalkalien mit Ammoncarbonat aus stark ammoniakalischer Lösung unvollkommen.

Diese Schwierigkeiten vermeidet eine von Tougarinoff[36]) angegebene Modifikation.

Vor Ausführung der Hauptgruppentrennung sollen zunächst Blei und die Erdalkalien durch Natriumsulfat abgeschieden werden und dann die oben erwähnten Sulfide durch 6maligen Zusatz von Thiosulfatlösung in Abständen von ein bis zwei Minuten.

Ferner empfiehlt Tougarinoff, die Elemente der Natronlaugefällung, nicht mit Ferrocyanid, sondern mit Natriumsulfid zu trennen.

35) Defrance, Chem. Zentralbl. 1931 II, 3123.
36) Chem. Zentralbl. 1933 I, 3978.

Bei meinen Versuchen habe ich auf die Anwendung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon völlig verzichtet und bis auf die Rubeanatmethode von der Verwendung sulfidfällender Agenzien abgesehen. Zur Identifizierung der Elemente dienten vielfach organische Spezialreagenzien, wodurch eine so weitgehende Trennung der gruppenweise abgeschiedenen Stoffe wie bei den bisher beschriebenen Methoden sich erübrigt, da diese Reagenzien nur auf wenige Elemente ansprechen und dadurch einen Nachweis der Metalle nebeneinander gestatten.

Persulfat-Hydrazintrennungsgang.

Theorie des Trennungsgangs.

Diese Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Metallsalze gegen Persulfat und Hydrazinchlorhydrat.

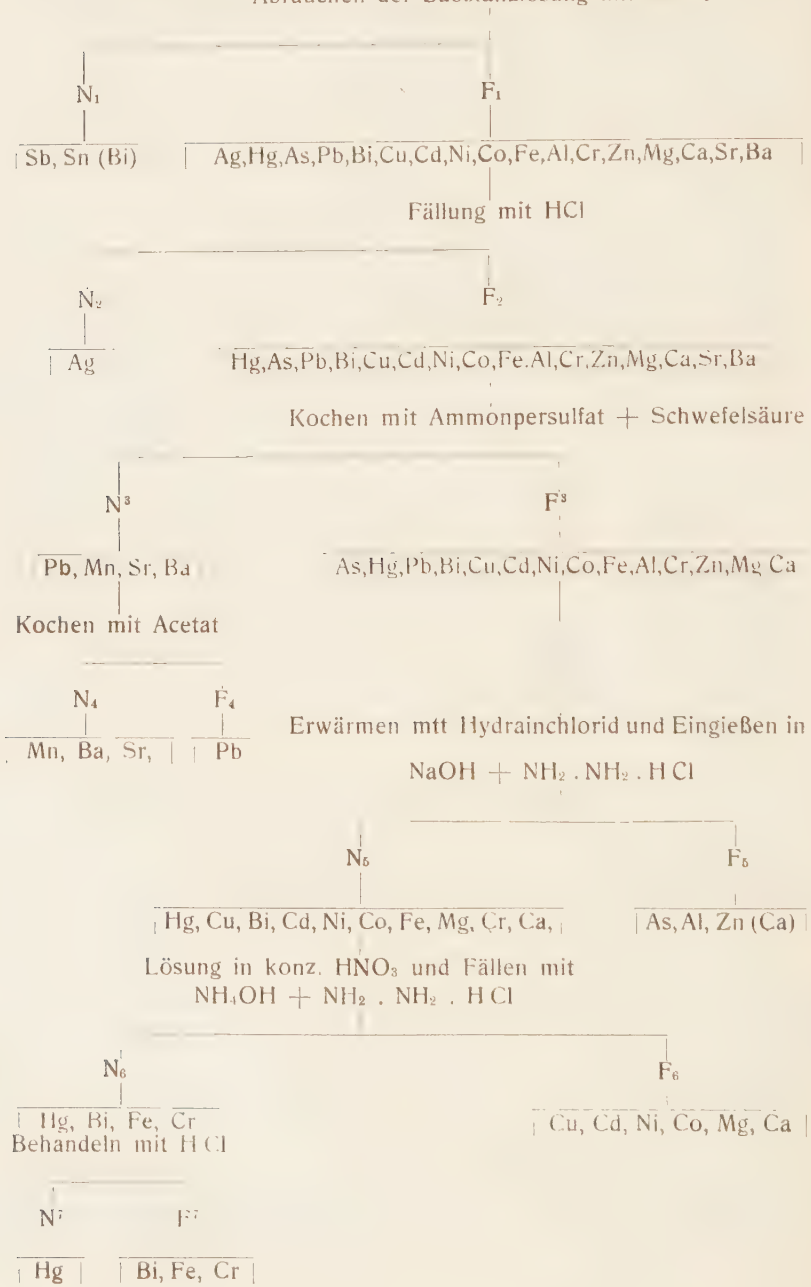
Zinn und Antimonsalze stören, da sie bei schwächerer Säurekonzentration, wie sie im Gang der Analyse mehrmals vorkommt, teilweise ausfällen. Sie müssen also vor Ausführung der Hauptgruppentrennung durch Abrauchen mit Salpetersäure in unlösliche Metazinn- und Metantimonsäure überführt werden.

Enthält die Analysensubstanz Phosphorsäure, so bildet die beim Abrauchen der Salpetersäure entstandene Zinnsäure mit der Phosphorsäure eine unlösliche Adsorptionsverbindung. Ist Zinnsäure im Überschuß, so findet sich das gesamte Phosphat im Rückstand, im umgekehrten Fall dagegen findet sich ein Teil der Phosphorsäure bei den übrigen Metallen und muß vor Beginn der eigentlichen Gruppentrennung mit Zinn entfernt werden. Ferner enthält der Abdampfrückstand bei Gegenwart von Wismut dieses als Phosphat.

Nach Abscheidung des Silbers als Chlorid werden durch Persulfat und Schwefelsäure die Sulfate von Blei, Barium und Strontium und Mangansuperoxydhydrat gefällt, während Arsen, Quecksilber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium, Chromat, Zink, Magnesium und Calcium in Lösung bleiben, wenn die Menge des einzelnen Ions 0,01 g nicht überwiegt.

Aus dem Niederschlag läßt sich durch Natriumacetat Bleisulfat als Acetat herauslösen. Durch Kochen des Rückstandes mit konzentrierter Sodalösung werden die Sulfate der Erdalkalien — jedenfalls teilweise — in lösliche Carbonate übergeführt. Das Verhalten der Elemente der Lösung gegen Natronlauge und Hydrazin gestattet eine Trennung in zwei Untergruppen. Quecksilber und Kupfer werden als Metalle, Wismut als weißes $Bi(OH)_3$, Cd als weisses $Cd(OH)_2$, Nickel als apfelgrünes $(Ni(OH)_2$, Kobalt als rötliches, $Co(OH)_2$, Eisen als schwarzes Ferriferrohydroxyd $Fe_3O_4xH_2O$, Magnesium als weißes $Mg(OH)_2$, Chrom als grünes

Schema des Persulfat-Hydrazin-Trennungsganges.



$Cr(OH)_3$ und Calcium als weißes $Ca(OH)_2$ (unvollständig) gewährend Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt als komplexe Amminverbindungen und Magnesium als $Mg^{\cdot\cdot}$ in Lösung bleiben.

Zur Trennung der mit Natronlauge und Hydrazin gefällten Metalle wird ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Hydrazin in ammoniakalischer Lösung benutzt. Durch dieses Reagens werden Quecksilber als Metall, Wismut als basisches Salz, Chrom als Hydroxyd und Eisen als Ferriferrohydroxyd niedergeschlagen, während Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt als komplexe Amminverbindungen und Magnesium als Mg in Lösung bleiben.

Auf die Alkalien prüft man, wie auch bei den folgenden Trennungsgängen, in einer Lösung, aus der durch Fällung mit Barythydrat alle störenden Bestandteile entfernt werden und die durch eine Ammoncarbonatfällung vom überschüssigen Barium befreit ist.

Ausführung der Trennung.

Die neutrale oder saure Lösung der Substanz, die von jedem Ion 0,01 g enthält, dampft man dreimal mit konzentrierter Salpetersäure ab, zunächst auf freier Flamme, nachher auf dem Wasserbad. Bei Gegenwart von Oxalsäure werden einige Tropfen Perhydrol zugegeben. Ist die Analysensubstanz halogenfrei, so genügt einmaliges Abdampfen.

Ist die Analysensubstanz nur in konzentrierter Salzsäure löslich, so verdünnt man die Lösung auf einen Gehalt von etwa 10% freier Salzsäure, um etwa vorhandenes Silberchlorid und Mercurochlorid auszufällen und dampft dann erst das Filtrat mit Salpetersäure ab.

Den beim Abdampfen mit Salpetersäure erhaltenen Trockenrückstand nimmt man mit 3 ccm verdünnter heißer Salpetersäure auf — unter Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, um Braunstein zu lösen — und filtriert von der zurückbleibenden Metazinn- und Metantimonsäure ab (N_1).

Das Filtrat F_1 enthält die übrigen Metalle. Ist die Analysensubstanz phosphorsäurehaltig, so findet sich bei Anwesenheit von Wismut dieses als Phosphat bei N_1. In diesem Falle löst man das Wismutphosphat mit einigen Tropfen kalter verdünnter Salzsäure heraus und identifiziert das Wismut wie üblich mit alkalischer Stannitlösung. Alsdann erwärmt man Rückstand N_1 mit einer Mischung von 1 ccm konzentrierter Natronlauge und 1 ccm Wasser, gibt dann 3 ccm konzentrierter Salzsäure hinzu und erhitzt ein bis zwei Minuten. Sollte hierbei ein Rückstand bleiben — eine kolloidale Trübung bleibt unbeachtet —, so kann dieser aus den Sulfaten von Blei und der Erdalkalien bestehen, falls die Analysensubstanz sulfithaltig war. Man filtriert und vereinigt den Rückstand mit N_3.

Die salzsaure Lösung der Chloride von Antimon und Zinn wird in einer Probe auf dem Platinblech mit einem Stück Zink auf
Sb Antimon geprüft.

Eine weitere Probe dieser Lösung gießt man in eine Rhodamin B-Lösung (0,01 g Farbstoff in 100 ccm Wasser). Ein Farbumschlag von Rot und Violett beweist die Anwesenheit von Antimon[37]).

Zum Rest der Lösung fügt man zwei bis drei blanke Eisennägel und erwärmt kurz. Antimon wird metallisch abgeschieden, während Zinn zu Zinnchlorür reduziert wird.

Vom ausgeschiedenen Antimon wird abfiltriert und das Filtrat mit zwei Tropfen gesättigter, wässriger Kakothelinlösung versetzt.
Sn Rot-Violettfärbung bei Gegenwart von Stannosalzen[38]). Empfindlicher ist jedoch der Nachweis des Zinns mit Merkurichloridlösung.

Lösung L_1, die außer Zinn und Antimon, noch sämtliche zu bestimmenden Kationen enthält, wird zum Sieden erhitzt und bis zur völligen Ausfällung des Silbers mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird heiß filtriert — um Bleichlorid in Lösung zu halten —, mit heißem Wasser gewaschen und zur Identifizierung in konzentriertem Ammoniak gelöst und mit Salpeter-
Ag säure wieder ausgefällt.

Das Filtrat der Silberfällung L_2 neutralisiert man mit Natronlauge, erhitzt zum Sieden und säuert mit Schwefelsäure eben an. Alsdann gibt man 200 mg Ammoniumpersulfat, in 3 ccm Wasser gelöst, hinzu, läßt 25 Minuten sieden und fügt schließlich noch weitere 5 ccm 2n Schwefelsäure hinzu.

Den Niederschlag, der aus Mangansuperoxydhydrat und den Sulfaten von Blei, Barium und Strontium besteht, erwärmt man drei Minuten mit konzentrierter Natriumacetatlösung, wodurch Bleisulfat als Acetat in Lösung geht und im Filtrat mit Kalium-
Pb chromat identifiziert wird.

Den in Acetat unlöslichen Rückstand kocht man 10 Minuten mit konzentrierter Sodalösung. Dabei gehen die Sulfate der Erdalkalien (Bariumsulfat nur teilweise, jedoch in zum Nachweis noch genügender Menge) in Carbonate über. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser und löst den Rückstand in 2n Essigsäure, der man 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt hat.

In einem Teil der Lösung identifiziert man Mangan durch die
Mn Salpetersäure-Mennige-Probe.

In der restlichen essigsauren Lösung werden Barium und
Ba Strontium, wie üblich, mit Bichromat und Ammoniumsulfat nach-
Sr gewiesen.

Das Filtrat (F_3) der Persulfatschwefelsäurefällung prüft man
As mit der Gutzeitschen Probe auf Arsen.

37) Egriwe, Z. f. analyt. Chem. 70, 400.
38) Gutzeit, Helv.Chim.Acta 12,720.

Fällt der Nachweis positiv aus, so erwärmt man F^3 mit einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd, um Arsensäure, die durch das Abdampfen mit konz. Salpetersäure aus sämtlichen Arsenverbindungen entsteht, und die durch Bildung schwer löslicher Arseniate stören kann, in Arsenige Säure überzuführen.

Die so vorbereitete Lösung neutralisiert man mit Natronlauge, gibt 5 ccm konz. Natronlauge und 100 mg Hydrazinchlorhydrat hinzu und erhitzt einige Minuten. Gefällt werden Quecksilber und Kupfer als Metall. Wismut, Cadmium, Nickel, Kobalt, Eisen, Magnesium, Chrom und Calcium (unvollständig) als Hydroxyde (N_5), während Arsen, Aluminium und Zink und etwas Kobalt und Calcium in Lösung bleiben (F_5).

Nach Abfiltrieren des braunschwarzen Niederschlags, den man störung des überschüssigen Hydrazins und Ausfällen des in Lösung gebliebenen Kobalts das Filtrat bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser.

Nach Abfiltrieren des braun-schwarzen Niederschlags, den man mit N_5 vereinigt, prüft man in einer Probe des angesäuerten Filtrats mit Kaliumferrocyanid auf Zink und mit Alizarin und Ammoniak Zn
auf Aluminium. Al
gibt 100 mg Hydrazinchlorhydrat, gelöst in 2 bis 3 ccm Wasser, konz. Salpetersäure, gießt die Lösung in 10 ccm konz. Ammoniak, gibt 100 mg Hydrazinchlorhydrat, gelöst in bis 3 ccm Wasser, hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden.

Gefällt werden metallisches Quecksilber, basisches Wismutsalz, Ferriferrohydroxyd und Chromhydroxyd (N_6). Im Filtrat befinden sich Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Magnesium (L_6). Den Niederschlag N_6 behandelt mit mit 5 ccm 1n Salzsäure, wodurch nur Quecksilber ungelöst zurückbleibt. Letzteres löst man in konz. Salpetersäure und identifiziert mit Zinnchlorür oder einem Kupferdraht. Hg

Die salzsaure Lösung der Chloride von Eisen, Wismut und Chrom prüft man in einer Probe auf Eisen mit Kaliumferrocyanid oder Ammonrhodanid. Fe

Zu einer weiteren Probe der Lösung gibt man einige Kriställchen Weinsäure (um Eisen in Lösung zu halten) und gießt die so vorbereitete Flüssigkeit in eine alkalische Stannitlösung. Eine dunkle Fällung zeigt Wismut an. Bi

Zum Nachweis des Chroms gießt man den Rest der Lösung in eine Mischung gleicher Teile Wasserstoffsuperoxyd und 20%iger Natronlauge und erwärmt zur völligen Oxydation des Chroms einige Minuten. Vom Niederschlag, den man nicht weiter beachtet, da Eisen und Wismut schon identifiziert sind, wird abfiltriert. Das Filtrat, das bei Gegenwart von Chromat gelb gefärbt ist, wird für die Chromperoxydprobe oder für eine Reaktion mit Diphenyl-

carbazid verwendet. Die chromathaltige Lösung wird dazu mit Salzsäure eben angesäuert und mit einigen Tropfen 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung versetzt. Es entsteht ein violetter Niederschlag bzw. eine solche Färbung[39]).

Cr Das Filtrat der Ammoniakfällung F_6, das die komplexen Amminverbindungen von Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt, ferner $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ enthält, wird zur Zerstörung des Hydrazins mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd erhitzt und der Überschuß des letzteren durch Kochen entfernt.

Schüttelt man einige Tropfen dieser ammoniakalischen Lösung mit einer äußerst verdünnten frisch bereiteten Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, so schlägt bei Gegenwart von Kupfer die

Cu grüne Farbe der Reagenslösung nach Gelbbraun um[40]).

Einen weiteren sehr empfindlichen Nachweis des Kupfers gestattet die Reaktion mit Rubeanwasserstoffsäure. Eine Probe der ammoniakalischen Lösung säuert man mit Salpetersäure leicht an und gibt gesättigte alkoholische Rubeanwasserstoffsäurelösung hinzu. Es entsteht ein dichter schwarzer Niederschlag von Kupferrubenat $(CSNH)_2Cu$, der in Königswasser gelöst mit Benzidin[41]) und Benzoinoxim[42]) folgendermaßen identifiziert werden kann:

Zu einer Probe der Lösung in Königswasser gibt man nach Abstumpfen der Säure 0,1%ige essigsaure Benzidinlösung und einige Tropfen konz. Cyankaliumlösung hinzu. Diese Reihenfolge muß eingehalten werden, sonst versagt die Reaktion. Schon bei Gegenwart kleinster Kupfermengen, die mit Ammoniak kaum noch nachweisbar sind, entsteht intensive Blaufärbung.

Zum Nachweis des Kupfers mit Benzoinoxim übersättigt man den Rest der Kupferlösung mit Ammoniak und gibt 5%ige alkoholische Benzoinoximlösung hinzu. Es entsteht das flockige grüne Kupfersalz des Benzoinoxims. $C_6H_5COCuONCC_6H_5$.

Nickel läßt sich durch den scharlachroten Niederschlag nach

Ni Zusatz von Dimethylglyoxim erkennen.

Eine weitere Probe der ammoniakalischen Lösung F_6 säuert man leicht mit Essigsäure an und fügt einige Tropfen 1%igen essigsaurer α Nitroso-β-Naphtollösung hinzu. Bei Anwesenheit von Kobalt entsteht ein rotbrauner Niederschlag. Die Reaktion wird gestört durch Kupfer(2)salze, die eine ähnliche Fällung mit α-Nitrosonaphtol geben. Da bei Kupfer(1)salzen diese Reaktion nicht eintritt, kann die Störung durch Reduktion der Kupfer(2)-salze zu Kupfer(1)salzen behoben werden[43]).

39) Careneuve, C. r. 131, 346.
40) Fischer, Z. f. angew. Chem. 42, 1025.
41) Feigl und Neuberg, Z. f. analyt. Chem. 62, 375.
42) Feigl, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 56, 2083.
43) Feigl, Tüpfelanalyse 1931, Seite 192.

Man säuert zur Reduktion die zu untersuchende Lösung mit Salzsäure an, gibt Jodkalium hinzu, wodurch das Kupfer(2)salz unter Abscheidung von Jod als Kupfer(1)jodid gefällt wird. Nach Beseitigung des ausgeschiedenen Jods durch ein Kristallchen Natriumsulfit kann die Reaktion mit α-Nitrosoβ-naphtol sogar ohne vorhergegangene Filtration vorgenommen werden, da das weiße Kupfer(1)jodid die Beobachtung des rotbraunen Kobaltniederschlags nicht stört.

Noch empfindlicher ist der Nachweis des Kobalts mit Thioglycolsäureanilid[44]). Zu einer Probe der zu untersuchenden ammoniakalischen Lösung gibt man etwas Ammoniumchloridlösung und die Reagenslösung, läßt kurz aufkochen und säuert mit Salzsäure leicht an. Bei Gegenwart von Kobalt scheidet sich beim Kochen der ammoniakalischen Lösung ein brauner Niederschlag ab, der sich beim Zusatz der Salzsäure nicht auflöst. $C_{24}H_{24}O_3N_3S_3Co^4H_2O$. Co

Den Rest des Filtrats der Ammoniakfällung versetzt man mit etwa der anderthalbfachen Menge 2n Natronlauge, gibt einen Tropfen gesättigter Cyankaliumlösung hinzu, erwärmt kurz und filtriert. Den Niederschlag, der die Hydroxyde von Magnesium und Calcium enthält, löst man in Essigsäure. Aus dieser scheidet Ca man das Calcium mit Ammonoxalat ab, und in dessen Filtrat Magnesium mit Chinalizarin[45]) und Natronlauge oder einer alkalischen Lösung von p-Nitrobenzol-azo-resorcin[46]). In beiden Fällen wird flockiges Magnesiumhydroxyd niedergeschlagen, das durch Adsorption von Farbstoff tiefblau gefärbt ist. Mg

Cadmium, das bei der Abscheidung des Calciums und Magnesiums als komplexes Cyanid neben Kupfer, Nickel und Kobalt in Lösung geblieben ist, liefert mit 2 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Lösung von Dinitrodiphenylcarbazid[47]) und einem kleinen Überschuß von Formaldehyd einen schwach grüngefärbten gelatinösen Niederschlag. Der Niederschlag bildet sich oft erst nach kurzem Schütteln evtl. gelindem Erwärmen. Cd

Zur Prüfung auf die Alkalien fällt man die Lösung der Substanz mit Barytwasser, läßt kurz aufkochen und filtriert. Im Filtrat beseitigt man das überschüssige Barium mit Ammoncarbonat. Einen Überschuß des letzteren entfernt man durch Eindampfen und Glühen. Nach dem Erkalten nimmt man den Glührückstand mit Wasser auf und weist in einer Probe Kalium mit Überchlorsäure K und Natrium mit Uranylacetat nach. Na

Ammoniak gibt sich beim Kochen der Substanzlösung mit Barytwasser am Geruch zu erkennen und durch die Blaufärbung von rotem Lakmuspapier. NH_4

44) Bersin, Z. f. analyt. Chem. 85, 628.
45) Hahn, Wolf, Jäger, Ber. d. D. Chem. Ges. 57, 1934.
46) Weisselberg, Dissertation.
47) Heller und Krumholz, Mikrochemie VII, 217.

Carbonat-Hydroxyd-Trennungsgang.

Theorie des Trennungsgangs.

Zu Beginn der Trennung werden Antimon und Zinn durch Abdampfen mit Salpetersäure abgeschieden.

Phosphorsäure, auf die an dieser Stelle geprüft wird, muß durch Behandlung mit Zinn gleichfalls vor Beginn des eigentlichen Trennungsgangs entfernt werden.

Als Hauptgruppenreagenzien werden Natronlauge, Natriumcarbonat und Hydrazinchlorhydrat benutzt.

Die anderen Elemente, ausgenommen Arsen, Blei, Aluminium, Zink, sowie die Alkalien werden als Hydroxyde, Carbonate oder basische Carbonate, je nach Maßgabe der Größe des Löslichkeitsproduktes dieser Verbindungen niedergeschlagen.

Blei wird von Arsen, Aluminium und Zink, die nebeneinander nachgewiesen werden können, durch Ammonpersulfat und Schwefelsäure geschieden.

Die im Niederschlag enthaltenen Elemente können durch das Verhalten ihrer Lösungen gegen Ammoniak und Hydrazin in zwei weitere Gruppen geteilt werden.

Quecksilber Wismut, Eisen und Chrom werden gefällt, und zwar Quecksilber als Metall, Wismut als basisches Salz, Eisen als Ferriferrohydroxyd und Chrom als Hydroxyd, während Mn, Mg, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und die komplexen Amminverbindungen von Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt in Lösung bleiben.

Von diesen wird nur Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd als Mangansuperoxydhydrat abgeschieden.

Von den in Lösung bleibenden Ionen wird die Gruppe der Erdalkalien mit Ammoniak und Ammoncarbonat isoliert und wie üblich getrennt. Die Elemente Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt können nebeneinander nachgewiesen werden.

Aus der Fällung von Quecksilber, Wismut, Eisen und Chrom lassen sich die drei letzten Elemente mit Salzsäure herauslösen und nebeneinander nachweisen.

Eine Verkürzung dieses Trennungsgangs läßt sich dadurch erreichen, daß man bei der Unterteilung des Hydroxydcarbonatniederschlags durch Ammoniak und Hydrazin sofort Ammoncarbonat zusetzt. Es werden dann die Erdalkalien und ein Teil des Mangans mit Quecksilber, Wismut, Eisen und Chrom in einem Niederschlag vereinigt, aus dessen Lösung in Salpetersäure durch Ammoniak und Hydrazinsalz die nebeneinander nachweisbaren Elemente Quecksilber, Wismut, Eisen, Chrom abgeschieden werden, während die Gruppe der Erdalkalien neben einem Teil des Mangans in Lösung bleiben.

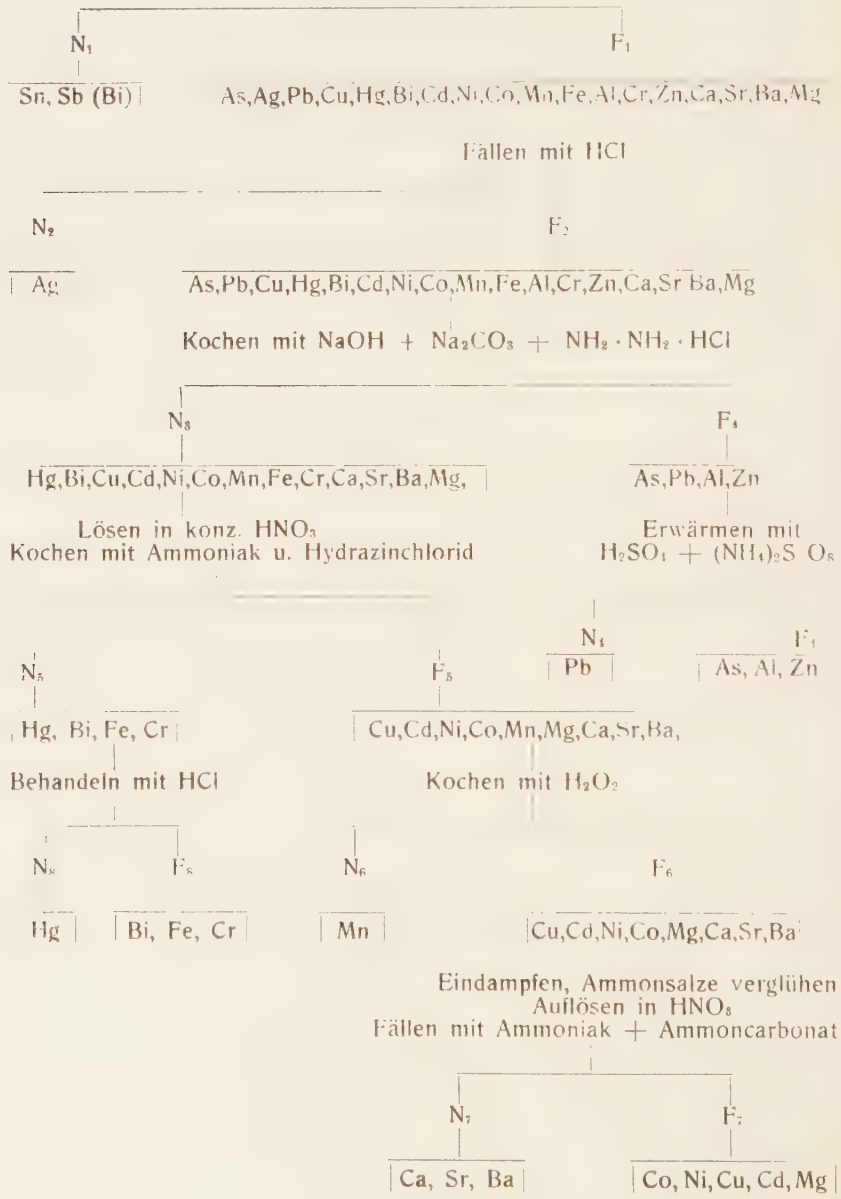
Nach Abscheidung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd kann dann die Trennung der Erdalkalien nach der üblichen Weise erfolgen.

Die Elemente Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Magnesium werden nebeneinander nachgewiesen. Bei ihnen findet sich ein anderer Teil des Mangans, der auch hier mit Wasserstoffsuperoxyd beseitigt werden kann.

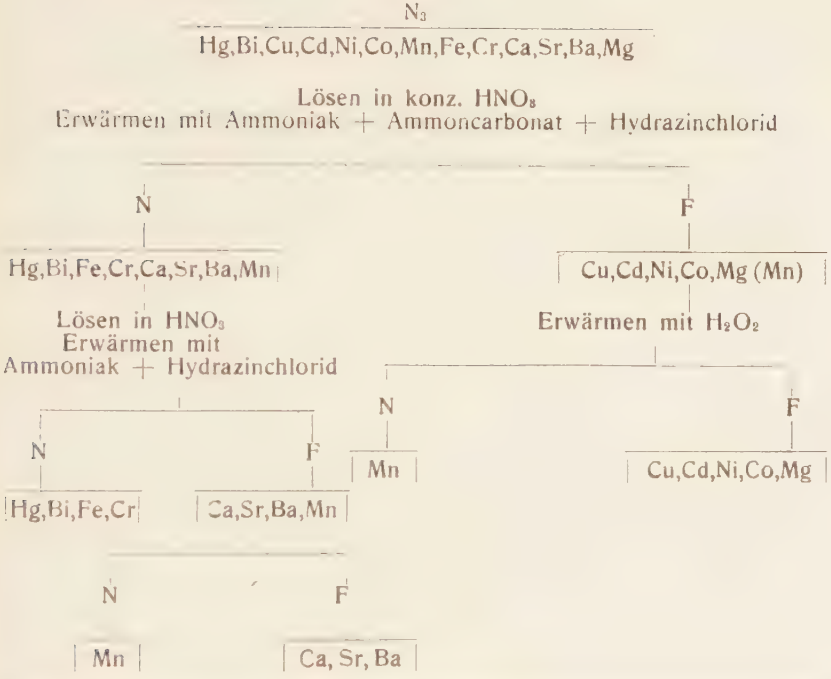
Diese Abänderung der Methode hat den Vorteil, daß die Analyse sich in kürzerer Zeit durchführen läßt. Sie hat den Nachteil, daß auf Mangan an zwei Stellen geprüft werden muß.

Schließlich können auch in dem Filtrat der ammoniakalischen Hydrazinfällung, das Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium enthält, nach Abscheidung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd die Erdalkalien und Magnesium anstelle von Ammoncarbonat auch mit Phosphat von den in Lösung bleibenden Elementen Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt getrennt werden.

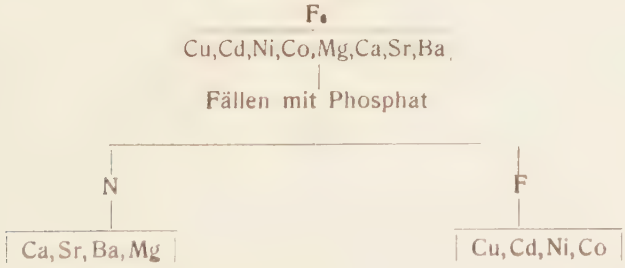
Schema des Carbonat-Hydroxyds-Trennungsgangs.



Modifikation I.



Modifikation II.



Ausführung des Trennungsgangs.

Die Lösung der Substanz dampft mit mit Salpetersäure ab und behandelt sie zur Abscheidung von Antimon, Zinn, Wismut und Silber nach der beim vorigen Trennungsgang gegebenen Vorschrift.

Das Filtrat der Salzsäurefällung übersättigt man mit 3 ccm konz. Natronlauge, fügt 3 ccm 2n Natriumcarbonatlösung hinzu und

100 mg Hydrazinchlorhydrat in 2 bis 3 ccm Wasser und erhitzt einige Minuten. Sind Ammonsalze zugegen, ist längeres Kochen bis zu ihrer Vertreibung erforderlich.

Der Niederschlag N_3 enthält Quecksilber und Kupfer als Metalle, Wismut, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom und Magnesium als Hydroxyde bzw. basische Carbonate, Calcium, Strontium, Barium als Carbonate und Eisen als Ferriferrohydroxyd. Im Filtrat F_3 befinden sich Arsen, Blei, Aluminium, Zink und etwas Kobalt.

Dies Filtrat F_3 erhitzt man zur Zerstörung des überschüssigen Hydrazins und Ausfällung des in Lösung gebliebenen Kobalts mit 25—30 ccm Bromwasser und vereinigt den hierbei entstehenden Niederschlag mit N_3.

Sodann neutralisiert man mit Schwefelsäure und gibt weitere 5 ccm 2n Schwefelsäure und 100 mg Persulfat in 3 ccm Wasser gelöst hinzu.

Das ausgefallene Bleisulfat wird abfiltriert und nach Auflösen in
Pb konz. Natriumacetatlösung mit Chromat identifiziert.

Das Filtrat der Schwefelsäurefällung wird in mehrere Teile geteilt, die man zum Nachweis von Arsen, Zink und Aluminium verwendet. In einer Probe weist man Arsen mit der Gutzeitschen oder Bettendorffschen Probe nach. Letztere versagt jedoch oft, da hier
As eine sehr verdünnte Lösung vorliegt.

Zn Zink identifiziert man mit Kaliumferrocyanid und Aluminium mit
Al Alizarin und Ammoniak.

Den Niederschlag N_3 löst man in 3 ccm konz. Salpetersäure unter Zusatz von 100 mg Hydrazinchlorhydrat, gießt diese Lösung in 25 ccm 12%igen Ammoniak und erwärmt kurz.

Den so erhaltenen Niederschlag von metallischem Quecksilber, basischem Wismutsalz, Ferriferrohydroxyd und Chromhydroxyd behandelt man mit 5 ccm 1n Salzsäure, wodurch alles, außer Quecksilber, in Lösung geht. Letzteres löst man in konz. Salpetersäure und identifiziert, wie üblich, mit Zinnchlorür oder einem
Hg Kupferdraht.

In der salzsauren Lösung F_5 identifiziert man Eisen mit Kalium-
Fe ferrocyanid oder Ammoniumrhodanid, Wismut mit alkalischer
Bi Stannitlösung (Eisen wird dabei durch Zusatz einiger Kriställchen Weinsäure in Lösung gehalten) und Chrom nach Überführung in Chromat mit Diphenylcarbazid oder der Chromperoxydprobe
Cr (siehe Seite 23).

Das Filtrat F_5 der Ammoniakfällung, das die komplexen Ammin-verbindungen von Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt enthält, ferner Mn, Mg, Ca, Sr, Ba wird mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd erhitzt. Mangan wird als Mangansuperoxydhydrat (der Manganniederschlag ist allerdings etwas calciumhaltig) gefällt und nach

dem Lösen in Essigsäure + Wasserstoffsuperoxyd mit der Mennige-Salpetersäureprobe identifiziert. Mn

Das Filtrat der Manganfällung F_6 wird zur Trockne eingedampft und zur Vertreibung der Ammonsalze geglüht.

Den Rückstand nimmt man mit möglichst wenig verdünnter Salpetersäure auf und fügt 2 ccm 2n Ammonchloridlösung hinzu, um Magnesium in Lösung zu halten. Darauf erhitzt man zum Sieden, gibt 10 ccm Ammoncarbonatlösung hinzu, läßt noch einmal aufwallen und versetzt jetzt erst mit 10 ccm konz. Ammoniak, um etwa ausgefallene Hydroxyde bzw. Carbonate von Nickel, Kupfer, Cadmium, Kobalt in Lösung zu bringen. Die gefüllten Carbonate der Erdalkalien sind nämlich in Ammoniak unlöslich, aber ihre Fällung aus ammoniakalischer Lösung durch Ammoncarbonat kann durch einen großen Ammoniaküberschuß gestört werden.

Im ammoniakalischen Filtrat der Carbonatfällung F_7 weist man Cu
Kupfer mit Rubeanwasserstoffsäure, Benzidin, Dithizon oder Cd
Benzoinoxim, Cadmium mit Dinitrodiphenylcarbazid und Formal- Ni
dehyd, Nickel mit Dimethylglyoxim, Kobalt mit α-Nitroso-β- Co
Naphthol oder Thioglycolsäureanilid und Magnesium mit Chinali- Mg
zarin oder p-Nitrobenzol-azo-resorcin nach (siehe Seite 23—25).

Was schließlich die Carbonate der Erdalkalien (N_7) betrifft, so werden diese nach den bisher üblichen Methoden getrennt und erkannt.

Modifikation 1.

Niederschlag N^2, der wie oben angegeben, Quecksilber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Chrom, Calcium, Strontium, Barium und Magnesium enthält, wird in konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 2 ccm 2n Ammonchloridlösung und 100 mg Hydrazinchlorid in 2 ccm Wasser mit Ammoniak neutralisiert. Alsdann erhitzt man zum Sieden, fügt 10 ccm 2n Ammoniumcarbonatlösung hinzu, läßt noch einmal kurz aufkochen und versetzt schließlich mit 10 ccm konz. Ammoniak. Der so erhaltene Niederschlag besteht aus metallischem Quecksilber, basischem Wismutsalz, Ferriferrohydroxyd, Chromhydroxyd, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Bariumcarbonat und Mangancarbonat. Das Filtrat enthält Mg und Mn^{++} und die Amminverbindungen von Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt. Aus letzterem scheidet man Mangan durch Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd als Mangandioxydhydrat ab, während Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Magnesium weiterhin in Lösung bleiben und wie im ursprünglichen Trennungsgang identifiziert werden.

Den mit Ammoniak, Ammoncarbonat und Hydrazin erhaltenen Niederschlag bringt man durch konz. Salpetersäure in Lösung und fällt erneut nun mit 2n Ammoniak und Hydrazin.

Dieser Niederschlag enthält Quecksilber, Wismut, Eisen, Chrom, also die gleiche Gruppe wie im Gang vorher, das Filtrat Calcium, Strontium, Barium und Mangan. Letzteres wird durch Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd abgeschieden und die Erdalkalien, wie üblich, getrennt und erkannt.

Modifikation II.

Die ammoniakalische Lösung F_6, die Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Magnesium enthält, wird solange mit 1%iger Ammonphosphatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und dann kurz erwärmt. Hierdurch werden Calcium, Strontium, Barium als Phosphate und Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, während Kupfer, Cadmium, Nickel und Kobalt als komplexe Amminverbindungen in Lösung bleiben, und, wie oben, erkannt werden, nur daß jetzt Magnesium im Filtrat der Calciumfällung mit Ammoniak als Ammonphosphat niedergeschlagen wird. Das überschüssige Phosphat stört nicht.

Phosphattrennungsgang.

Theoretischer Teil.

Dieser Trennungsgang beruht auf dem Unterschied im Verhalten der verschiedenen Phosphate gegen Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak.

Ammoniumphosphat fällt aus salpetersaurer Lösung nur Wismutphosphat, aus ammoniakalischer die Phosphate von Blei, Eisen, Aluminium, Chrom, Calcium, Strontium, Barium, Mangan-ammoniumphosphat und Magnesiumammoniumphosphat.

Aus essigsaurer Lösung werden die Phosphate von Blei, Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan niedergeschlagen.

Zinn- und Antimonsalze werden nur unvollkommen gefällt und müssen deshalb vor Ausführung der Gruppentrennungen durch Abdampfen mit konz. Salpetersäure als unlösliche Metazinn- und Metantimonsäure abgeschieden werden.

Aus der salpetersauren Lösung der übrigen Metalle wird zunächst durch Ammonphosphat Wismutphosphat, dann durch Salzsäure Silberchlorid gefällt.

Die im phosphathaltigen Filtrat befindlichen Ionen werden dann ducrh konz. Ammoniak und Hydrazin in zwei Gruppen geteilt. Der durch diese Reagenzien gefällte Niederschlag enthält metallisches Quecksilber, Blei-, Eisen-, Aluminium, Chrom-, Calcium, Strontium- und Bariumphosphat, ferner Mangan- und

Magnesiumammoniumphosphat, gelöst bleiben Arsen und die Amminkomplexsalze von Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Zink.

Vor Ausführung der Ammoniakfällung muß Arseniat durch Hydrazin und Jodkalium zu Arsenit reduziert werden, da sonst Magnesiumammoniumarseniat in den Niederschlag kommt. Ausfallendes Cuprojodid stört nicht, da es durch Ammoniak in Lösung geht.

Das Verhalten der Elemente gegen Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd gestattet eine weitere Trennung. Gefällt werden durch diese Reagenzien Kupferoxyd, Cadmiumhydroxyd, Nickelohydroxyd und Kobaltihydroxyd, während Arsenit und Zinkat in Lösung bleiben.

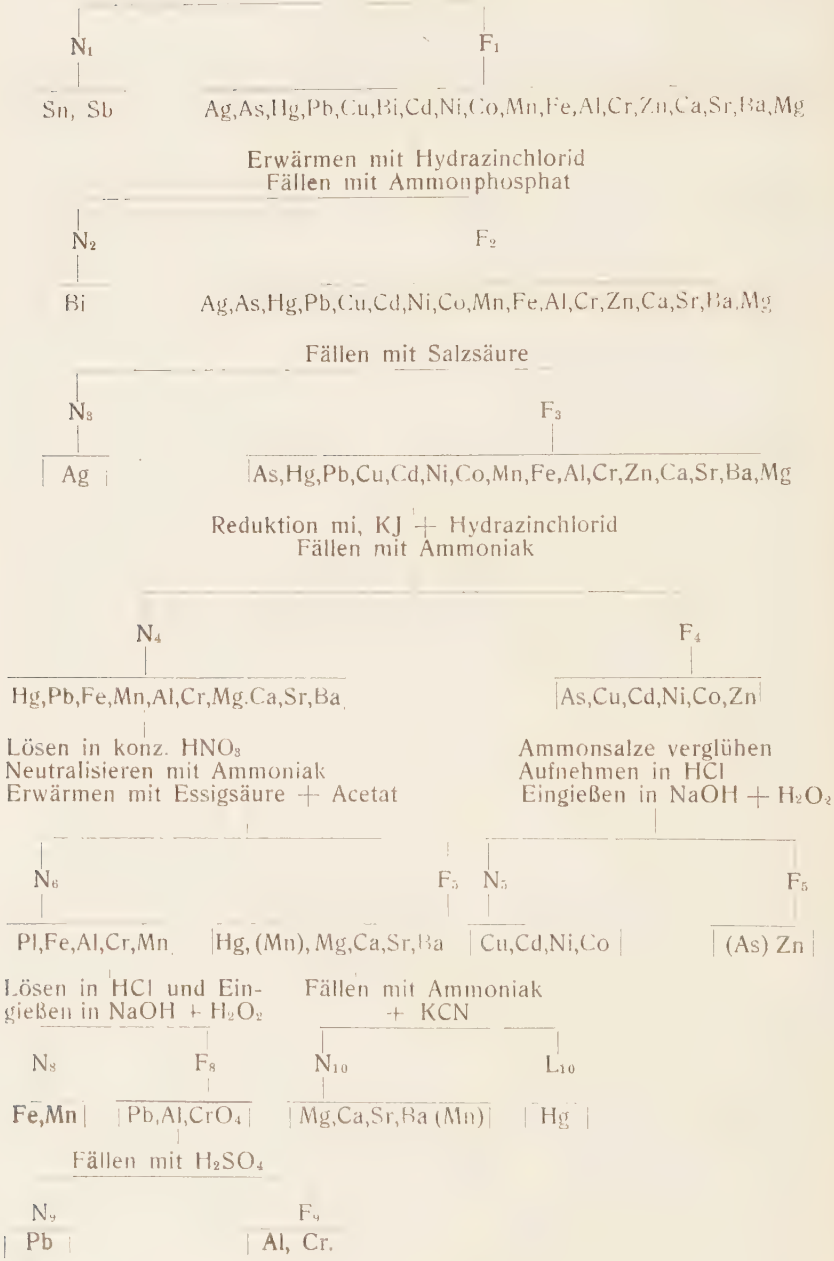
Die weitere Trennung des Phosphatniederschlags wird durch die verschiedene Löslichkeit der Phosphate (in 1 bis 5%iger) Essigsäure erreicht. Unlöslich in dieser Säure sind die Phosphate von Blei, Eisen, Aluminium, Chrom, löslich die von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.

Mangan ist in Essigsäure der angewandten Konzentration nicht völlig unlöslich und findet sich daher sowohl im Rückstand als auch in der Lösung.

Von den Metallen Blei, Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan, deren Phosphate in verdünnter Essigsäure nicht gelöst worden waren, werden nach ihrem Lösen in Salpetersäure durch natronalkalisches Wasserstoffsuperoxyd Eisen und Mangan gefällt und von Blei, Chrom und Aluminium geschieden. Nach Abscheidung des Bleis als Sulfat werden letztere wie gewöhnlich nachgewiesen.

Schema des Phosphattrennungsgangs.

Abdampfen der Substanzlösung mit Salpetersäure.



Ausführung der Trennung.

Die Lösung der Substanz wird zur Abscheidung von Metazinn- und Metantimonsäure dreimal mit konz. Salpetersäure — bei Gegenwart von Oxalsäure unter Zusatz einiger Tropfen Perhydrol — abgedampft und mit verdünnter Salpetersäure, der man einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, zwecks Lösung von etwa vorhandenem Braunstein, aufgenommen.

Den Rückstand von Zinn und Antimonsäure und evtl. Wismutphosphat identifiziert man nach der auf Seite 21 beschriebenen Weise. Ist die Analysensubstanz nur in konzentrierter Salzsäure Sb
löslich, so verfährt man nach der auf Seite 21 gegebenen Vorschrift. Sn

Die Lösung der Nitrate der übrigen Metalle wird zwecks Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds nach Zusatz von 100 mg Hydrazinchlorhydrat und nach Neutralisation mit Ammoniak mit 4 ccm 2n Salpetersäure pro 20 ccm Flüssigkeit versetzt, um eine bekannte Konzentration von Salpetersäure zu erhalten.

Dann fügt man 500 mg Ammonphosphat, gelöst in 3 ccm Wasser zu, erhitzt zum Sieden und filtriert vom ausgefallenen Wismutphosphat ab. Dieses bringt man durch 2n Salzsäure in Lösung und identifiziert mit alkalischer Stannitlösung. Bi

Im Filtrat wird Silber mit Salzsäure wie üblich gefällt und erkannt. Ag

In einer Probe des Filtrats der Silberfällung prüft man auf Arsen nach G u t z e i t. As

Bei positivem Ausfall der Reaktion versetzt man Filtrat F_3 mit 100 ccm konz. Salzsäure, 500 mg Jodkalium und 500 mg Hydrazinchlorhydrat, gelöst in 3 ccm Wasser und verdünnt auf 100 ccm. Alsdann läßt man 25 Minuten lebhaft sieden. Daß sich hierbei ein Teil des Arsens als Trichlorid verflüchtigt, ist ohne Belang, da Arsen ja schon identifiziert ist.

Nach erfolgter Reduktion gießt man die Lösung in 15 ccm konz. Ammoniak und erwärmt einige Minuten.

Es fallen metallisches Quecksilber, die Phosphate von Blei, Eisen, Chrom, Aluminium, Calcium, Strontium, Barium und die Ammonphosphate von Mangan und Magnesium (N_1). In Lösung bleiben die Amminkomplexsalze von Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Zink und evtl. Arsenit (F_4).

Dies Filtrat F_4 dampft man zur Trockne ein, nimmt mit 3 ccm 2n Salzsäure auf und gießt die Lösung in eine Mischung von 10 ccm 2n Natronlauge und 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd.

Nach kurzem Erwärmen wird von dem so erhaltenen Niederschlag von Kupferoxyd, Cadmium-, Nickel- und Kobalthydroxyd (N_5) abfiltriert und dieser mit Salzsäure in Lösung gebracht.

Alsdann identifiziert man Kupfer mit Rubeanwasserstoffsäure, Dithizon, Benzidin oder Benzoinoxim, Cadmium mit Dinitrodi- Cu

Cd Ni Co phenylcarbazid und Formaldehyd, Nickel mit Dimethylglyoxim und Kobalt mit α-Nitroso-β-Naphtol oder Thioglycolsäureanhydryd (siehe Seite 23—25).

In dem natronalkalischen Filtrat Ia erkennt man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Zink an dem weißen Niederschlag nach Zn Zugabe von Kaliumferrocyanid.

Den Phosphatniederschlag Na löst man in 5 ccm konz. Salpetersäure, neutralisiert mit Ammoniak und verdünnt auf 30 ccm. Alsdann gibt man 5 ccm 2n Natriumacetatlösung und 3 ccm 2n Essigsäure hinzu und filtriert von den bei dieser Säurestufe unlöslichen Phosphaten von Blei, Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan ammonphosphat (letzteres geht allerdings teilweise in Lösung) ab. Diesen Niederschlag bringt man durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Lösung und gießt diese in eine natronalkalische Wasserstoffsuperoxydlösung und erwärmt zur Oxydation des Chroms einige Minuten.

Eisenhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat werden hierbei gefällt. Nach dem Lösen des abfiltrierten Niederschlags in Salzsäure Fe Mn und Wasserstoffsuperoxyd erkennt man Eisen mit Ammonrhodanid und Mangan mit der Mennige-Salpetersäurereaktion.

Das natronalkalische Filtrat Fs wird mit Schwefelsäure angesäuert. Blei fällt als weißes Bleisulfat, wird abfiltriert und nach Pb dem Lösen in konz. Natriumacetatlösung als Chromat identifiziert.

In dem schwefelsauren Filtrat weist man Aluminium mit Ali- Al zarin und Ammoniak und Chromat mit Diphenylcarbazid oder der Cr Chromperoxydprobe nach (siehe Seite 23).

In einer Probe der essigsauren Lösung der Phosphate von Quecksilber, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und des restlichen Mangans (Fe) weist man Quecksilber, wie üblich, mit Hg Zinnchlorür, einem Kupferblech oder Diphenylcarbazid nach.

Das übrige Filtrat Fe macht man leicht ammoniakalisch, wodurch die Phosphate der Erdalkalien und die Ammonphosphate von Magnesium und evtl. Mangan (Na) wieder ausgefällt werden. Die Fällung des Quecksilbers wird durch Zusatz von zwei Tropfen konz. Cyankaliumlösung vermieden.

Den so erhaltenen Phosphatniederschlag löst man in 5 ccm 2n Ba Essigsäure, gibt 5 ccm 2n Natriumacetatlösung hinzu, 2 ccm Ca Ammoniak und fällt dann, wie üblich, Barium mit Bichromat, Sr Strontium mit Ammonsulfat und Calcium mit Oxalat.

In dem erdalkalifreien Filtrat weist man Mangan mit der Salpetersäure-Mennige-Probe nach.

Durch Zugabe von Ammoniak fällt man nun die Ammonphosphate von Mangan und Magnesium. Unter dem Mikroskop läßt Mg sich der Magnesiumniederschlag bequem von dem Manganniederschlag unterscheiden.

Bei Anwesenheit geringer Magnesiummengen empfiehlt es sich

jedoch, Mangan zuvor durch Erhitzen mit 100 mg Persulfat als Braunstein abzuscheiden und in dessen Filtrat Magnesium als Ammonphosphat zu identifizieren.

Rubenattrennungsgang.

Theorie des Trennungsgangs

Diese Trennungsmethode beruht auf dem Unterschied des Verhaltens der Rubeanate bei verschiedenen Säurekonzentrationen.

In schwach salpetersaurer (etwa 5%iger Lösung) fallen durch Rubeanwasserstoffsäure die Rubenate von Quecksilber, Wismut und Kupfer, von denen letzteres beständig ist, während die beiden andern bei Erwärmen in Sulfide übergehen[48]).

In ammoniakalischer Lösung fallen die Rubenate von Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt und Zink, ferner die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom.

Die Rubenate von Nickel und Kobalt sind beständig, die von Blei und Cadmium gehen beim Erwärmen in Sulfide über, Zinkrubenat bleibt teils unverändert, teils geht es in Sulfid über.

$Mn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, und $AsO_3^{\cdot\cdot\cdot}$, bleiben in Lösung

Zinn- und Antimonsalze sind vorher durch Abdampfen mit konz. Salpetersäure entfernt, desgleichen wird Silber vor Ausführung der Rubenatfällung als Chlorsilber niedergeschlagen. Die weitere Trennung der Elemente, die durch Rubeanwasserstoffsäure und Ammoniak gefällt werden, geschieht durch Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd.

Hierdurch werden Cadmium, Nickel, Kobalt und Eisen als Hydroxyd niedergeschlagen, während Blei, Chrom, Aluminium und Zink als Plumbit, Chromat, Aluminat und Zinkat in Lösung gehen. Durch Überführung der zuletzt genannten Metalle in Sulfate wird Blei als unlösliches Bleisulfat abgeschieden.

Aus der salzsauren Lösung des Niederschlags läßt sich durch Ammoniak Eisen als Hydroxyd niederschlagen, während Cadmium, Nickel und Kobalt als Ammin-komplexsalze in Lösung bleiben.

Von den Elementen, die mit Rubeanwasserstoffsäure nicht ausfallen, werden die Erdalkalien und das Mangan von Magnesium und Arsen als Carbonate getrennt.

Durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd wird schließlich Mangan als Superoxydhydrat von den in Lösung bleibenden Erdalkalien geschieden. Der Braunsteinniederschlag enthält allerdings etwas Calcium als Manganit, was aber den Mangannachweis nicht stört.

Vor Ausführung der Ammoniakfällung muß Arseniat zu Arsenit reduziert werden, da sonst Magnesiumammoniumarseniat mit in den Niederschlag kommen würde.

48) Pr. Ray und R. M. Ray: Chem. Zentralbl. 1926 II, 2158; R. Ray, Z. f. analyt. Chem. 79, 95.

Auch Phosphorsäure stört. Diese entfernt man zweckmäßig gleich nach Abscheidung von Metazinn- und Metantimonsäure mit bleifreiem Zinn.

Schema des Rubenattrennungsgangs.

Abdampfen der Substanzlösung mit HNO_3

N_1 | F_1

Sn, Sb, (Bi) | Ag,As,Hg,Pb,Cu,Bi,Cd,Ni,Co,Mn,Fe,Al,Cr,Zn,Ca,Sr,Ba,Mg

Fällen mit HCl

N_2 | F_2

Ag | As,Hg,Pb,Cu,Bi,Cd,Ni,Co,Mn,Fe,Al,Cr,Zn,Ca,Sr,Ba,Mg

Neutralisieren mit Ammoniak, Ansäuern mit Salpetersäure
Fällen mit Rubeanwasserstoffsäure

N_3 | F_3

Hg, Cu, Bi | As,Pb,Cd,Ni,Co,Mn,Al,Cr,Zn,Ca,Sr,Ba,Mg

Reduktion mit Hydrazin und KJ
Fällen mit Ammoniak und Rubeanwasserstoffsäure

N_4 | F_4

Pb,Cd,Ni,Co,Zn,Fe,Al,Cr | Mn,Mg,Ba,Sr,Ca,As

Lösen in Königswasser
Eingießen in $NaOH + H_2O_2$

Fällen mit Ammoncarbonat

N_5 | F_5

Cd,Ni,Co,Fe | Pb,Cr,Al,Zn

N_8 | F_8

Mn,Ba,Sr,Ca | Mg, As

Lösen in HCl
Eingießen in Ammoniak

Fällen mit H_2SO_4

N_7 | F_7

Fe | Cd,Ni,Co

N_6 | F_6

Pb | Cr,Al,Zn

Ausführung der Trennung.

Die Lösung der Substanz dampft man dreimal mit konz. Salpetersäure ab, bei Gegenwart von Oxalsäure setzt man einige Tropfen Perhydrol hinzu.

Den Rückstand nimmt man, wie üblich, mit warmer, wasserstoffsuperoxydhaltiger 2n Salpetersäure auf und filtriert von den unlöslichen Metasäuren, von Zinn und Antimon und evtl. Wismutphosphat ab.

Diese bringt man mit Alkali und konz. Salzsäure in Lösung (siehe Seite 21) und identifiziert nach der früher gegebenen Vorschrift. Sb Sn

Aus der salpetersauren Lösung der übrigen Metalle fällt man mit Salzsäure Silberchlorid. Ist die Analysensubstanz nur in konz. Salzsäure löslich, so verfährt man nach der auf Seite 21 gegebenen Vorschrift. Ag

Dem Filtrat setzt man 100 mg, Hydrazinchlorhydrat, in 2 bis 3 ccm Wasser gelöst, hinzu, und erhitzt, um Chromat zu reduzieren und das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören.

Alsdann neutralisiert man mit Ammoniak ohne Berücksichtigung eines dabei entstehenden Niederschlags, fügt 1 ccm 2n Salpetersäure hinzu pro 20 ccm Lösung und so lange gesättigte alkoholische Rubeanwasserstoffsäurelösung, als noch ein Niederschlag entsteht.

Nach kurzem Kochen wird von dem Niederschlag, der aus den Sulfiden von Quecksilber und Wismut und Kupferrubenat besteht, abfiltriert (N_3) und dieser durch Erwärmen mit möglichst wenig Königswasser in Lösung gebracht.

Die überschüssige Säure raucht man ab, verdünnt und weist in einer Probe Quecksilber mit Zinnchlorür oder der Kupferblechprobe, in einer anderen Kupfer mit Benzidin oder Benzoinoxim nach (siehe Seite 23—24). Hg Cu

Zum Rest der Lösung gibt man einen kleinen Überschuß von Ammoniak und ein bis zwei Tropfen konz. Cyankaliumlösung.

Wismut fällt als Wismuthydroxyd aus, Quecksilber wird in Lösung gehalten. Den Wismutniederschlag löst man in Salzsäure und identifiziert das Wismut mit alkalischer Stannitlösung. Bi

Ist Arsen zugegen, so kann es nur als Arseniat vorliegen, das nach der auf Seite 34 gegebenen Vorschrift reduziert werden muß, bevor die Fällung mit Rubeanwasserstoffsäure und Ammoniak vorgenommen werden kann.

Andernfalls versetzt man das Filtrat L_3 direkt mit Ammoniak, bis ein deutlicher Geruch wahrzunehmen ist, und darauf solange mit gesättigter alkoholischer Rubeanwasserstoffsäurelösung, als noch ein Niederschlag entsteht, und läßt drei Minuten sieden.

Den Niederschlag, der aus den Sulfiden von Blei, Cadmium, den Rubeanaten von Nickel, Kobalt und Zink, den Hydroxyden von

Eisen, Aluminium und Chrom besteht (N_4), löst man in Königswasser, neutralisiert mit Natronlauge und gießt die Lösung in 10 ccm einer Mischung gleicher Teile 20%iger Natronlauge und 3%igem Wasserstoffsuperoxyd. Nach fünf minutenlangem Erwärmen filtriert man von den ausgefallenen Hydroxyden von Eisen, Cadmium, Nickel und Kobalt (N_5) ab. Die Auflösung dieses Niederschlags in 3 ccm Salzsäure gießt man dann in 10 ccm konz. Ammoniak.

Gefällt wird Eisenhydroxyd, das nach dem Lösen in Salzsäure
Fe mit aliumferrocyanid oder Ammonrhodanid identifiziert wird.

Im ammoniakalischen Filtrat F_7 weist man Cadmium mit
Cd Dinitrodiphenylcarbazid, Nickel mit Dimethylglyoxim und Kobalt
Ni mit
Co (siehe Seite 24—25).

α-Nitroso-β-Naphtol oder Thioglycolsäureanhydryd nach

Das Filtrat der natronalkalischen Wasserstoffsuperoxydfällung, das Plumbit, Chromat, Aluminat und Zinkat enthält (F_5), wird mit Schwefelsäure leicht angesäuert und bis zum Auftreten weißer Nebel eingedampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und filtriert das ausgefallene Bleisulfat ab. Letzteres kann man
Pb in konz. Natriumacetatlösung lösen und als Chromat oder Sulfat identifizieren.

Cr Im schwefelsauren Filtrat F_6 weist man Chromat mit Diphenyl-
Al carbazid oder der Chromperoxydprobe, Aluminium mit Alizarin
Zn und Ammoniak und Zink mit Kaliumferrocyanid nach (siehe
Mn Seite 23).

Ba In dem schwach ammonikalischen Filtrat der zweiten Rubeanat-
Sr
Ca fällung (F_4) fällt und erkennt man Mn und die Erdalkalien, wie
Mg üblich, und in deren Filtrat Magnesium mit Phosphat.

Im Laufe der Fällungsversuche mit Rubeanwasserstoffsäure zeigte es sich, daß die Abscheidung des Kupfers mit diesem Reagens vollständig quantitativ erfolgt. Und da außerdem der Rubeanatniederschlag sich naß veraschen und durch einfaches Glühen in Kupferoxyd umwandeln läßt, so wurde versucht, die Rubeanatfällung für die quantitative Bestimmung des Kupfers nutzbar zu machen.

Die Abscheidung kann sowohl in essigsaurer als auch in salpetersaurer Lösung erfolgen.

Die Ausführung der Bestimmungen gestaltet sich folgendermaßen.

Die essig- oder salpetersaure Lösung des Kupfersalzes, die auf 50 ccm 5 bis 10 ccm 2n Säure enthalten darf, wird auf 70° erwärmt und mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge Rubean-

wasserstoffsäure in alkoholischer Lösung gefällt. Man läßt kurz aufkochen, filtriert nach dem Absitzen durch ein quantitatives Filter, wäscht mit heißem Wasser, verascht naß und verglüht zum Oxyd.

Die Genauigkeit der Methode zeigen folgende Beleganalysen:

Kupferwert	theoretisch	gefunden
	0,0908	0,0909
	0,0898	0,0890
	0,1000	0,0997
	0,1000	0,0992
	0,1000	0,0994

Vorliegende Arbeit wurde von Mai 1932 bis Februar 1934 im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor W. Strecker, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für sein reges Interesse und seine stets freundliche Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Zu großem Dank bin ich der Studienstiftung des Deutschen Volkes verpflichtet, die mir durch ihre großzügige Unterstützung das Studium ermöglicht hat.

Lebenslauf.

Ich, Gertrud, Amalie, Julie Edith Wiebe, wurde am 17. August 1908 als Tochter des Justizoberrentmeisters Waldemar Wiebe und seiner Ehefrau Amalie geb. Wolff in Russ, Kreis Heydekrug (Memelgebiet) geboren. Ich besitze die litauische Staatsangehörigkeit, da ich Memelländerin bin. Ich bin evangelisch. Ich besuchte folgende Schulen: Von Ostern 1915 bis Oktober 1915 Lyzeum Hitzigrath Königsberg Pr., sodann bis August 1918 die Auguste-Viktoria-Schule in Memel, sodann bis Juli 1922 die private Höhere Mädchenschule Russ, sodann bis Juli 1925 die Herderschule Heydekrug, sodann bis Ostern 1928 wieder die Auguste-Viktoria-Schule (Oberrealschule-Studienanstalt), die ich mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Anschließend studierte ich Mathematik und Naturwissenschaften, zunächst 2 Semester in Königsberg, dann seit S.S. 1929 in Marburg. Im W.S. 1929-30 wandte ich mich ganz dem Studium der Chemie zu, bestand das erste Verbandsexamen am 18. Dezember 1930, das zweite Verbandsexamen am 2. Mai 1932, das Vorexamen für Nahrungsmittelchemiker am 23. November 1933 und das Examen rigorosum am 9. Mai 1934.

Seit März 1931 bin ich Mitglied der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

Seit Mai 1934 arbeite ich nahrungsmittelchemisch am pharmazeutischen Institut der Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: Baars, Baur, Berg, Brauer, Bruns, Clauhsen, Frank, Gessner, Jaensch, Grüneisen, Kaufmann, Krollpfeiffer, Loewith, Mahnke, Meerwein, Neumann, Nordhausen, Reidemeister, Schlegel, Schulze, Sokolowsky, Strecker, Szegö, Thiel, Tomaschek, Weigel, Wittig.